

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002181

International filing date: 14 February 2005 (14.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-236163
Filing date: 13 August 2004 (13.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 26 May 2005 (26.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 8 月 1 3 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 2 3 6 1 6 3

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
J P 2 0 0 4 - 2 3 6 1 6 3
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

出 願 人
Applicant(s): 財団法人大阪産業振興機構

2 0 0 5 年 5 月 1 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 R9825
【提出日】 平成16年 8月13日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B09B 3/00
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府堺市学園町 1－1 大阪府立大学大学院工学研究科内
 【氏名】 吉田 弘之
【特許出願人】
 【識別番号】 801000061
 【氏名又は名称】 財団法人大阪産業振興機構
【代理人】
 【識別番号】 110000040
 【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
 【代表者】 池内 寛幸
 【電話番号】 06-6135-6051
 【連絡先】 担当は辻丸光一郎
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2004- 36027
 【出願日】 平成16年 2月13日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 139757
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0205128

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

水の亜臨界条件で被処理物を分解して有用物を生産する生産方法において、水の亜臨界条件に保たれた反応容器に設けられた導入口から被処理物を連続的に反応容器内に供給し、分解物を含む液を反応容器の前記導入口とは異なる位置に設けられた一又は複数の導出口から連続的に取り出すことにより、反応容器中に被処理物が分解して生じる有用物の定常的濃度分布を生じさせ、所期有用物の濃度の高い位置に前記導出口のうち少なくとも一の導出口を設け所期有用物を反応容器から取り出すことを特徴とする有用物の生産方法。

【請求項 2】

水の亜臨界条件における分解速度が遅くかつ比重が異なる固形物がその一部に含まれている被処理物を水の亜臨界条件で分解して有用物を生産する生産方法であって、前記被処理物を、水の亜臨界条件に保たれた縦型の反応容器の導入口から連続して反応容器内に供給し、反応容器の前記導入部分とは高さの異なる一又は複数の導出口を設け、導出口の位置とその導出量を調整することにより、前記固形物の静止状態の亜臨界水中における前記固形物の沈降速度又は浮上速度と逆方向でかつ当該速度よりも遅い定常流を作り出し、この流れにおいて、上流から、前記流れによっても一定の箇所前記固形物が留まる固定層、前記固形物が前記亜臨界水による分解により微粒子化されて前記流れで流動するようになった流動層、および前記被処理物がさらに微粒子もしくは完全に可溶化物となり亜臨界水溶解液とともに流れる亜臨界水溶解層の三層のうち少なくとも前記流動層および前記亜臨界水溶解層をこの順に形成させ、少なくとも前記亜臨界水溶解層中に前記導出部分を設けることにより分解物を含む液を反応容器の外に取り出すことを特徴とする有用物の生産方法。

【請求項 3】

固形物を含む被処理物からの亜臨界水分解処理物の生産方法であって、前記被処理物と亜臨界水との混合物を、静止状態の前記混合物中における前記固形物の移動方向とは逆方向に流すことにより、この流れにおいて、上流から、前記流れによっても一定の箇所前記固形物が留まる固定層、前記固形物が前記亜臨界水による分解により微粒子化されて前記流れで流動するようになった流動層、および前記被処理物がさらに微粒子化もしくは完全に可溶化物になり亜臨界水溶解液とともに流れる亜臨界水溶解層の三層のうち少なくとも前記流動層および前記亜臨界水溶解層をこの順に形成させ、前記亜臨界水溶解層において、その流れる距離を調整することにより、前記固形物の滞留時間と亜臨界水の滞留時間を異にさせ、亜臨界水に可溶化した前記被処理物中の成分の分解程度を調整し、目的とする分解処理物を回収する生産方法。

【請求項 4】

前記固形物が、静止状態の前記混合物中で沈殿し、前記混合物の流れが重力と逆方向である請求項 3 に記載の生産方法。

【請求項 5】

前記固形物が、静止状態の前記混合物中で浮遊し、前記混合物の流れが重力方向である請求項 3 に記載の生産方法。

【請求項 6】

前記混合物の流速が、静止状態の前記混合物中における前記固形物の沈降または浮上速度以下である請求項 3 から 5 のいずれかに記載の生産方法。

【請求項 7】

前記混合物が、スラリーである請求項 3 から 6 のいずれかに記載の生産方法。

【請求項 8】

亜臨界水加水分解の反応温度が、 $130 \sim 374^{\circ}\text{C}$ の範囲であり、反応圧力が、反応温度の飽和水蒸気圧 $\sim 22\text{ MPa}$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれかに記載の生産方法。

【請求項 9】

前記被処理物が、食品、畜産物、農産物、水産物、木材、天然有機物、プラスチック、有

機塩素系化合物、ゴム、繊維、およびこれらの廃棄物、下水処理廃棄物、ならびに、廃水処理廃棄物からなる群から選択される少なくとも１つである請求項１から８のいずれかに記載の方法。

【請求項１０】

水の亜臨界条件下被処理物を分解するための装置であって、反応容器と、水の亜臨界状態を形成・維持するための加熱、加圧手段と、被処理物を反応容器に導入するための導入手段と、被処理物を反応容器に導入するため反応容器に設けられた導入口と、水と分解物の混合物を反応容器から導出するための反応容器に設けられた導出口とを備え、導出口が導入口から異なる距離に複数の位置をとれるようになっていることを特徴とする装置。

【請求項１１】

請求項３から９のいずれかに記載の亜臨界水分解処理物の生産方法に使用する分解処理装置であって、加熱手段、加圧手段、混合物の導入手段、および縦型反応容器を備え、前記縦型反応容器は、実質的に垂直に設置され、その上端部および下端部の少なくとも一方には導入口が形成され、さらに導出口が形成され、前記被処理物と水との混合物において、前記加熱手段および加圧手段によって前記水を亜臨界水にし、この状態の前記混合物を、前記導入手段により前記導入口から前記容器内に導入し、前記容器内において、前記混合物が上流から下流へ流れる際に、前記固定層、前記流動層および前記亜臨界水溶解層の三層のうち少なくとも前記流動層および前記亜臨界水溶解層が形成され、前記導出口から前記亜臨界水溶解層が導出され、この導出口の位置により、前記亜臨界水溶解層の流れる距離が調整される装置。

【請求項１２】

前記導出口が、前記流れ方向に沿って前記容器側壁の複数箇所に形成されている請求項１１記載の装置。

【請求項１３】

前記導出口が、前記流れ方向に沿って連続的に移動可能な導出口である請求項１１記載の装置。

【請求項１４】

前記縦型反応容器が、さらに、内部が視覚化できる観察手段を備える請求項１１から１３のいずれかに記載の装置。

【請求項１５】

前記縦型反応容器が、円筒状容器であり、前記導入口が円形であり、この導入口の直径が、前記円筒状容器内径の $1/5 \sim 1/15$ 倍の範囲である請求項１１から１４のいずれかに記載の装置。

【請求項１６】

前記縦型反応容器を、複数備える請求項１１から１５のいずれかに記載の装置。

【請求項１７】

さらに、前記導出口と接続する流通管型円筒状二次反応容器を備え、前記二次反応容器の内径が、前記縦型反応容器の内径の $1 \sim 1/5$ 倍の範囲である請求項１０から１６のいずれかに記載の装置。

【請求項１８】

前記二次反応容器が複数であって、これらが直列接続および並列接続の少なくとも一方で接続されてる請求項１０から１７のいずれかに記載の装置。

【請求項１９】

さらに、前記二次反応容器の反応温度を制御する加熱冷却手段を備える請求項１７または１８に記載の装置。

【請求項２０】

さらに、背圧弁を備え、これにより前記反応容器内の反応圧力が制御される請求項１０から１９のいずれかに記載の装置。

【請求項２１】

前記背圧弁の直前に、冷却管を備えている請求項１０から２０のいずれかに記載の装置。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 亜臨界水分解処理物の生産方法およびそれに用いる装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、亜臨界水分解処理物の生産方法およびそれに用いる装置に関する。

【背景技術】

【0002】

食品廃棄物、廃木材等の廃棄物から、有用物を回収する方法として、亜臨界水・超臨界水加水分解反応を用いる技術が知られている。例えば、バイオマス中に多量に含まれるセルロース、でんぷん等に対して亜臨界水・超臨界水による分解反応を施すことにより、単糖類やオリゴ糖に分解し、これらを回収する方法がある。得られた単糖類やオリゴ糖は、更にアルコール発酵若しくはメタン発酵を行なうことにより、より利用しやすいエタノールやメタンガスに変換される（特許文献1参照）。この方法では、予め、木材等の廃棄物を粉砕して微粒子化し、これを水と混合してスラリー化してから亜臨界・超臨界水により分解反応を行う。しかし、この方法では、分解反応の制御が難しく、反応が行き過ぎると、二酸化炭素や水にまで分解してしまい、有用物が回収できず、逆に分解が不十分であっても反応残渣が多く残り、処理効率が悪くなる。このように反応の制御が難しいのは、亜臨界水等による加水分解反応は、廃棄物の固形成分の表面で進行するためと、考えられている。例えば、亜臨界水若しくは超臨界水のセルロースの分解反応では、セルロース自身の分解反応速度よりも、分解物である単糖やオリゴ糖の分解反応速度が速く、単糖やオリゴ等は、有機酸、二酸化炭素若しくは水に分解されてしまったり、互いに重合して炭化したりする。

【0003】

この問題を解決する方法として、両端に孔径 $5\mu\text{m}$ の焼結フィルターを装着した管にセルロース粉末を入れ、亜臨界状態の水を連続的に流通させながら、セルロース粉末表面で分解生成したオリゴ糖を亜臨界水で抽出し、急冷しながら反応器外に取り出すことによって、オリゴ糖の分解等といった副反応を防止する方法がある（特許文献2参照）。しかし、この方法は、バッチ式反応であるために大規模化に適さず、焼結フィルターの細孔が多様な生成物によって閉塞するという問題があった。

【0004】

また、超臨界水を用い、電子機器スクラップ、廃プラスチック等を特殊な形状の流動層で分解・可溶化し、無機固形分を分離した後、高圧反応器でガスと無機塩に完全に分解する方法が提案されている（特許文献3参照）。この方法では、装置は、垂直の隔離壁を有する円柱状流動層反応器からなり、下部より超臨界水を圧送しながら、上部より廃棄物の粉砕物を超臨界水に分散したスラリーを圧入する。その結果、有機成分を含んだ廃棄物は、一旦下降して垂直隔離壁下部を潜った後に、更に反対側へと流入する。この時に有機成分は、超臨界水に溶解するために反応器上部より流出する。このようにして溶解した有機成分は、更に高圧反応器中で酸化剤を添加されて二酸化炭素等のガス及び無機塩にまで完全に分解される。また、廃棄物中に含まれていたセラミック等の無機粉末は、流動層反応器上部より排出される。この方法では、廃棄物は、流動層反応器内をある一定の流路に沿って移動する間に有機物が超臨界水により分解・可溶化される。反応および抽出溶媒として密度の小さな超臨界状態の水を用いることによって、密度が大きなセラミック、廃プラスチック等を、ガスおよび無機塩にまで完全に分解したり、無機固形物質を分離したりするのに適した方法ではある。しかし、含水率の高い固形分を含む有機廃棄物は、超臨界水に近い密度となるために、分解反応を制御したり、特定の分解物を高収率で得たりしようとする場合にはこの方法では問題がある。また、この方法は、超臨界水と有機廃棄物が別の投入口から流動層に圧入されるために装置形状が複雑であり、少なくとも2つの高価な高圧圧入装置（加圧手段）を必要とする。更に、超臨界水の腐食性に耐えるため、反応器もハステロイ、インコネル等の高価な材質のものを用いなければならないこともあって装置コストが高くなることも問題であった。

【0005】

その他、耐圧性反応容器の上部から、亜臨界水と有機廃棄物との混合物スラリーを、前記容器内に噴射導入することによって、前記有機廃棄物を分解処理する方法がある（特許文献4）。しかしながら、この方法によっても有機廃棄物の分解制御は難しい。

【特許文献1】特開2001-262162号公報

【特許文献2】特開平10-327900号公報

【特許文献3】特開2002-210348号公報

【特許文献4】特開2001-246239号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

そこで、本発明の目的は、亜臨界水分解処理において有用物を連続的に効率的に生産する方法および装置を提供すること、並びに固形物を含む被処理物の連続的亜臨界水分解処理において、前記固形物及び可溶化物の反応時間をそれぞれ任意に設定でき、大規模化が可能で、さらに、装置コストを低く抑えることができ、選択的に高収率で有用物を生産できる亜臨界水分解による有用物の生産方法およびそれに用いる装置を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

前記目的を達成するために、本発明の水の亜臨界条件で被処理物を分解して有用物を生産する生産方法は、水の亜臨界条件に保たれた反応容器に設けられた導入口から被処理物を連続的に反応容器内に供給し、分解物を含む液を反応容器の前記導入口とは異なる位置に設けられた一又は複数の導出口から連続的に取り出すことにより、反応容器中に被処理物が分解して生じる有用物の定常的濃度分布を生じさせ、所期有用物の濃度の高い位置に前記導出口のうち少なくとも一の導出口を設け所期有用物を反応容器から取り出すことを特徴とする。

本発明の亜臨界水分解処理物の生産方法は、固形物を含む被処理物からの亜臨界水分解処理物の生産方法であって、前記被処理物と亜臨界水との混合物を、静止状態の前記混合物中における前記固形物の移動方向とは逆方向に流すことにより、この流れにおいて、上流から、前記流れによっても一定の箇所前記固形物が留まる固定層、前記固形物が前記亜臨界水による分解により微粒子化されて前記流れで流動するようになった流動層、および前記被処理物がさらに微粒化もしくは完全に可溶化物になり亜臨界水溶解液とともに流れる亜臨界水溶解層の三層のうち少なくとも前記流動層および前記亜臨界水溶解層をこの順に形成させ、前記亜臨界水溶解層において、その流れる距離を調整することにより、前記固形物の滞留時間と亜臨界水の滞留時間を異にさせ、亜臨界水に可溶化した前記被処理物中の成分の分解程度を調整し、目的とする分解処理物を回収する生産方法である。

水の亜臨界条件下被処理物を分解するための装置であって、反応容器と、水の亜臨界状態を形成・維持するための加熱、加圧手段と、被処理物を反応容器に導入するための導入手段と、被処理物を反応容器に導入するため反応容器に設けられた導入口と、水と分解物の混合物を反応容器から導出するための反応容器に設けられた導出口とを備え、導出口が導入口から異なる距離に複数の位置をとれるようになっていることを特徴とする。

【0008】

また、本発明の装置は、前記本発明の分解処理物の生産方法に使用する分解処理装置であって、加熱手段、加圧手段、混合物の導入手段、および縦型反応容器を備え、前記縦型反応容器は、実質的に垂直に設置され、その上端部および下端部の少なくとも一方には導入口が形成され、さらに導出口が形成され、前記被処理物と水との混合物において、前記加熱手段および加圧手段によって前記水を亜臨界水にし、この状態の前記混合物を、前記導入手段により前記導入口から前記容器内に導入し、前記容器内において、前記混合物が上流から下流へ流れる際に、前記固定層、前記流動層および前記亜臨界水溶解層の三層のうち少なくとも前記流動層および前記亜臨界水溶解層が形成され、前記導出口から前記亜

臨界水溶解層が導出され、この導出口の位置により、前記亜臨界水溶解層の流れる距離が調整される装置である。

【発明の効果】

【0009】

水の亜臨界状態下では超臨界下ほどではないが分解が急速に進行する。したがって被処理物が導入口より反応容器中で亜臨界状態の水の接触することにより分解が経時的に進行するため、滞留時間に対応した低分子化が進行する。過度に分解が進行すれば有機物は炭酸ガスと水までになり、分解の途中段階で得られる有機酸、アミノ酸等の有用物が採取できなくなる。このため適度な分解により所期の有用物にまで分解された時点で反応容器から取り出さねばならない。適当な分解状態まで分解が進行した液を反応容器外に導出し、亜臨界状態から通常の状態に戻せば水の溶解力が下がるため親水性の低い成分は油層として層別分離され有用物が効率よく回収できる。

【0010】

本発明においては反応容器中で一又は複数の導出口から連続的に反応容器から混合液を取り出し一定の擬似平衡的フローを形成するため、本来被処理物の滞留時間は導入口よりの距離にて定まる。したがって所期有用物は導入口からの距離に対応した濃度分布を有する。このため所期有用物の濃度の高い位置から導出するので有用物が効率よく回収できる。尚反応容器から取り出せば、亜臨界状態でなくなるので分解は止まるが、完全に停止するまでの間にも分解が進行することを考慮し、所期有用物濃度がピークになる位置よりも少し導入口よりの位置で反応容器から取り出すことが好ましい。導出口は一定の被分解物を常時分解する場合は最適位置に固定しておけばよく、異なる被分解物を処理する場合は導出口の位置、取り出し量、圧損を考慮し適宜設定すればよい。

本発明の最大の特徴は、被処理物の固形物は消滅するまで、あるいは骨のように無機物と有機物かならなる固形物中に含まれる有機物の全てが消滅するまで、前記固形物を反応器内にとどめ、その一方で亜臨界水は、それに可溶化した被処理物の成分の過度の分解を押さえるべく、また熱分解による炭化を抑えるべく、好みの滞留時間を選べることを可能したものである。本発明は、重力や固形物の比重を利用し、前記固定層、流動層および亜臨界水溶解層（プラグフロー層）の少なくとも前記流動層および前記亜臨界水溶解層を形成することにより、亜臨界水による分解反応を簡単に制御できる。すなわち、本発明では、分解が不十分な固形物は、固定層および流動層に留まり、亜臨界水によって分解反応を受けるが、この分解によって生じた成分は亜臨界水に溶解し、亜臨界水溶解層に位置する。この層は、前記容器の下流方向に流れているので、その流れる距離によって分解反応の時間を調整することが可能である。したがって、適当な距離を流れた亜臨界水溶解層の一部若しくは全部を、前記容器から取り出し分解反応を停止させれば、それ以上の分解が生じることがなく、目的とする分解物が取り出せる。固形物が有機物ではなく有機物を含む無機物、例えば、骨等の場合は、亜臨界水により骨中の有機物が分解可溶化することにより粒子が割れて粒子径が小さくなり、最終的にはリン酸カルシウムの粉になる。その過程で、流動化開始粒子径より大きな粒子からなる固定層、それより小さな粒子からなる流動層、さらに粉化して亜臨界水と同じ速度すなわちプラグフローの状態となり粉化したリン酸カルシウムを含んだ亜臨界水溶解層の三層を形成させ、前記亜臨界水溶解層において、その流れる距離を調整することにより前記有機物分解程度を調整し、目的とする分解物を回収することができる。また、前記骨中の有機物が、毒性物質や病原性物質、例えば、病原性プリオン等であった場合、この過程で、それらは無害化することができる。また、本発明の生産方法および装置は、バッチ式に比べ効率がよい連続式とすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明において、前記固形物が静止状態の前記混合物中で沈殿する場合、前記混合物の流れは、重力と逆方向であることが好ましい。また、前記固形物が静止状態の前記混合物中で浮遊する場合、前記混合物の流れは、重力方向であることが好ましい。

【0012】

本発明において、前記混合物の流速は、静止状態の前記亜臨界水中における前記固形物の沈降速度または浮上速度（以下「輸送速度」ともいう）以下であることが好ましい。

【0013】

本発明において、前記混合物は、スラリーであってもよい。

【0014】

本発明において、亜臨界水加水分解の反応温度は、例えば、130～374℃の範囲であり、反応圧力は、例えば、反応温度の飽和水蒸気圧～22 MPaの範囲である。

【0015】

本発明において、亜臨界水に代えて若しくは亜臨界水と共に超臨界水を使用してもよい。前記亜臨界水は、例えば、温度134～374℃で圧力0.3～100 MPaであり、好ましくは、温度150～350℃で圧力0.5～100 MPaであり、より好ましくは、温度170～300℃で圧力0.8～100 MPaである。

【0016】

本発明において、前記被処理物は、食品、畜産物、農産物、水産物、木材、天然有機物、プラスチック、有機塩素系化合物、ゴム、繊維、およびこれらの廃棄物、下水処理廃棄物、ならびに、廃水処理廃棄物からなる群から選択することができる。前記下水処理廃棄物は、活性汚泥および余剰汚泥のいずれか若しくは双方であってもよい。

【0017】

本発明の装置において、前記導出口は、前記流れ方向に沿って前記容器側壁の複数箇所に形成されていることが好ましい。また、別の態様として、前記導出口は、前記流れ方向に沿って連続的に移動可能な導出口であってもよい。

【0018】

本発明の装置において、前記縦型反応容器は、さらに、内部が視覚化できる観察手段を備えることが好ましい。

【0019】

本発明の装置において、前記容器は、円筒状容器であり、前記導入口が円形であり、この導入口の直径が、前記円筒状容器内径の $1/5 \sim 1/15$ 倍の範囲であることが好ましい。

【0020】

本発明の装置において、前記縦型反応容器を、複数備えることが好ましい。この場合、前記複数の容器は、並列接続が好ましい。

【0021】

また、本発明の装置において、前記縦型反応容器と導出口を介して接続される流通管型円筒状二次反応容器を備えても良い。前記二次反応容器は、単数でも複数でもよく、複数の場合、これらが直列接続および並列接続の少なくとも一方で接続されていることが好ましい。前記二次反応容器の内径は、前記縦型反応容器の内径の $1 \sim 1/5$ 倍の範囲であることが好ましい。また、本発明の装置において、前記二次反応容器の反応温度を制御する加熱冷却手段を備えることが好ましい。

【0022】

本発明の装置において、さらに、背圧弁を備え、これにより前記反応容器内の反応圧力が制御されることが好ましい。この場合、前記背圧弁の直前に、冷却管を備えていることが好ましい。

【0023】

本発明の生産方法のその他の態様として、本発明の生産方法は、水の亜臨界条件で被処理物を分解して有用物を生産する生産方法であって、水の亜臨界条件に保たれた反応容器に設けられた導入口から被処理物を連続的に反応容器内に供給し、分解物を含む液を反応容器の前記導入部分とは異なる位置に設けられた一又は複数の導出口から連続的に取り出すことにより、反応容器中に被処理物が分解して生じる有用物の定常的濃度分布を生じさせ、所期有用物の濃度の高い位置に前記導出口のうち少なくとも一の導出口を設け所期有用物を反応容器から取り出すことを特徴とする。前記反応容器としては、縦型のものが好

ましい。また、前記連続的とは、断続を含む。

【0024】

本発明の生産方法では、被処理物の導入口から一定のフローが形成されるため、被処理物の亜臨界水中の滞留時間は、前記導入口からの距離で定まる。また、前記滞留時間は、亜臨界水分解反応の反応時間である。したがって、所期有用物の生成濃度がピークになる反応時間に応じた前記導入口からの位置に導出口を設定することで、効率的に所期有用物を回収できる。

【0025】

本発明の生産方法のさらにその他の態様として、本発明の生産方法は、水の亜臨界条件における分解速度が遅くかつ比重が異なる固形物がその一部に含まれている被処理物を水の亜臨界条件で分解して有用物を生産する生産方法であって、前記被処理物を、水の亜臨界条件に保たれた縦型の反応容器の導入口から連続して反応容器内に供給し、反応容器の前記導入部分とは高さの異なる一又は複数の導出口を設け、導出口の位置とその導出量を調製することにより、前記固形物の静止状態の亜臨界水中における前記固形物の沈降速度又は浮上速度と逆方向でかつ当該速度よりも遅い定常流を作り出し、この流れにおいて、上流から、前記流れによっても一定の箇所前記固形物が留まる固定層、前記固形物が前記亜臨界水による分解により微粒子化されて前記流れで流動するようになった流動層、および前記被処理物がさらに微粒子もしくは完全に可溶化物となり亜臨界水溶解液とともに流れる亜臨界水溶解層の三層のうち少なくとも前記流動層および前記亜臨界水溶解層をこの順に形成させ、少なくとも前記亜臨界水溶解層中に前記導出部分を設けることにより分解物を含む液を反応容器の外に取り出すことを特徴とする。

【0026】

本発明の装置のその他の態様として、本発明の装置は、水の亜臨界条件下被処理物を分解するための装置であって、反応容器と、水の亜臨界状態を形成・維持するための加熱、加圧手段と、被処理物を反応容器に導入するための導入手段と、被処理物を反応容器に導入するため反応容器に設けられた導入口と、水と分解物の混合物を反応容器から導出するための反応容器に設けられた導出口とを備え、導出口が導入口から異なる距離に複数の位置をとれるようになっていることを特徴とする。前記反応容器は、縦型が好ましい。

【0027】

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

【0028】

本発明の分解処理物の生産方法および装置に用いることができる被処理物は、前述のとおり、例えば、畜産物、農産物、水産物、木材・植物などの天然有機物やこれらの廃棄物、食品や食品廃棄物、プラスチックや有機塩素系化合物を含む合成有機物、ゴム、繊維およびこれらの廃棄物、ならびに、活性汚泥や余剰汚泥を含む下水処理廃棄物、排水処理廃棄物等である。

【0029】

また、前記被処理物は、1種類の固形物であってもよく、数種類の固形物の混合物であってもよい。さらに、水分を含んでも良い。また、前記被処理物としては、例えば、魚腸骨、イカのイカゴロやホタテのウロ、タコのはらわ牡蠣のゴロ、魚のあら等、ウシやブタ等の動物の肉や骨、脳、皮、内臓、脂肪、肉骨粉、病原性プリオン等、野菜くずやトウモロコシの芯、わら等、木や竹、幹や皮、大鋸屑、廃木材等、活性汚泥、余剰汚泥、動物の糞尿等があげられる。骨等の硬い固形物を含む場合には装置の導入口の大きさ、あるいは加圧に用いられるポンプ等、管路等の事情により、あるいは反応時間の短縮の要請により通常粉碎、又は破砕等して、亜臨界分解に供される。

【0030】

ただし、本発明の装置は、固形物を含む被処理物に限られること無く、例えば、亜臨界水に難溶性であり、亜臨界水中で相をなす液体であって、亜臨界水中で浮くもしくは沈む性質を有する液体を被処理物とすることができる。このような液体に対しても、本発明によれば、前記液体の反応時間と、前記液体の可溶化成分の反応時間とをそれぞれ調節する

ことが可能となる。また、亜臨界水に溶解する液体からなる被処理物であっても、本発明の装置であれば、適切な亜臨界水分解反応の時間を選択できる。すなわち、P C B（ポリ塩化ビフェニル）のような液体のみの被処理物であっても、本発明の装置により分解処理が可能である。前記被処理物は、有機物を含む無機物であってもよい。

【0031】

さらに、本発明の分解処理物の生産方法および装置に用いることができる被処理物は、亜臨界水では分解できない無機物を含んでいても良い。例えば、石や砂、金属片を含む汚泥等廃棄物、ガラス繊維を含むF R P（繊維強化プラスチック）等である。後述するように、本発明の装置は、縦型反応容器を使用するから、上記の分解できない無機物は、前記容器の底部にたまり、これを随時排出することで、連続的に分解処理することが可能となる。

【0032】

本発明において、「固形物」とは、有機物を含む固形物であることが好ましい。前記固形物は、亜臨界水による加水分解や熱分解がその表面の有機物から起こるため、前記固形物が完全に分解されるまで時間がかかり、従来では、例えば、連続式では完全に分解できず目詰まりの原因となったり、バッチ式では、最初に亜臨界水に溶解した固形物成分が過度の分解または熱分解による炭化を受け、目的とする有用物が効率よく生産できなかったりしたものである。

【0033】

本発明において、前記固形物の密度（比重）は、亜臨界水よりも大きい小さいことが好ましい。本発明における亜臨界水による分解方法は、被処理物と亜臨界水との混合物中における固形物の沈降や浮上を利用するものであるからである。

【0034】

本発明の亜臨界水分解処理物の生産方法は、本発明の分解処理装置で行うことが好ましい。

【0035】

本発明の分解処理装置は、加圧手段、加熱手段、混合物の導入手段および縦型反応容器の上端部および下端部少なくとも一方に導入口を備えている。

【0036】

前記加圧手段としては、例えば、加圧ポンプ等を用いることができる。前記加熱手段は、特に制限されないが、例えば、電気ヒーター、誘導加熱装置、熱媒油、水蒸気による加熱等を用いることができる。本発明の装置は、さらに、前記反応容器内の温度や圧力、液組成をモニターできるモニター手段を備えてもよい。

【0037】

本発明の装置では、亜臨界水を用いて組成物の分解を行うことが好ましい。超臨界水は、液体の水に較べて強い酸化力を持ち、拡散係数が大きくなるので、反応溶媒として優れている。一方で、亜臨界水は、殆ど全ての組成物を二酸化炭素にまで完全に分解してしまう超臨界水に較べて酸化力が弱い、十分な加水分解力と油や脂肪酸などに対する十分な抽出力を有するので、有用物を容易に得ることができる。また、亜臨界水は、金属等に対する腐食性も低いことから、前記反応装置にハステロイ、インコネル等の高価な材質のものを用いる必要がなく、例えば、通常の耐圧容器で使用されている安価な軟鋼（炭素鋼）等を用いることができる。有機酸が生成する比較的腐食性の激しい条件の場合でも、ハステロイ、インコネル等と比べて遥かに安価なS U S 3 1 6程度の材質を用いることができる。なお、本発明では、必要に応じ、亜臨界水と超臨界水とを併用してもよい。また、水に酸やアルコールを加えて亜臨界水としてもよい。

【0038】

前記混合物の導入手段は、被処理物と亜臨界水との混合物を前記縦型反応容器内に導入する手段であって、特に制限されないが、例えば、高圧圧入装置などを使用できる。本発明では、被処理物と亜臨界水との混合物を、スラリーとして容器に導入することが好ましい。このようにすれば、前記加圧手段を前記導入手段として使用することができ、高価な高

圧入装置（加圧手段）は１台で済み装置コストを低く抑えることができる。例えば、予め、被処理物中の固形物を粉砕して微粒子化しておき、これと水とを混合してスラリー状にし、これを、前記加熱手段で加熱した後、前記加圧手段により、前記反応容器の導入口より前記容器内に導入する。本発明の装置は、さらに、予め被処理物中の固形物を粉砕して微粒子化する手段を備えていてもよい。

【００３９】

本発明の装置において、前記反応容器の形状は、特に制限されないが、円筒状であることが好ましい。この反応容器は、その上端部および下端部の少なくとも一方に導入口を有しており、ここから前記容器内に前記スラリー等を導入する。前記導入口の口径は、前述のとおりである。例えば、輸送速度若しくはそれ以上の速度で前記スラリーを前記導入口から導入すると、容器内に導入された前記スラリーは、前記導入口内径より前記容器内径が大きいいため、その流速が遅くなり、前記粒子の流動化開始速度以上もしくは以下輸送速度以下に調節され、前記容器内に固液流動層を形成することができる。ここで、輸送速度とは、前述のように粒子が静止した流体中を沈降または浮上する速度のことであり、もし輸送速度以上の速度で前記容器内を亜臨界水が流れると、その流れに乗って前記固形物も、すべて流れて反応時間が固形物と亜臨界水溶解物において差がなくなることになる。また、流動化開始速度以下の速度で亜臨界水を流した場合、固形物は運動せず固定相を形成する。一方流動化開始速度以上かつ輸送速度以下で流した場合は固形物は流動層を形成する。

【００４０】

本発明の装置の前記容器内において、その上端部および下端部の少なくとも一方では、未反応の比較的大きな固形物が多量に存在するため、固定床の状態（固定層）となっているが、次第に亜臨界水による反応を受け、粒径の小さくなった粒子は、流れにより下流へ流動して固液流動層（流動層）を形成する。亜臨界水の分解反応によって生成した有用物は、亜臨界水に溶解してプラグフロー（亜臨界水溶解層）を形成しながら、前記反応容器内の下流方向に移動して行く。ここで、前記固定層の固形物を攪拌、破砕するための手段を前記容器内の上端部および下端部の少なくとも一方に設けてもよい。

【００４１】

前記反応容器の下流の所定の位置に導出口を設定することで、前記プラグフローを前記反応容器から取り出すことができる。前記導出口の位置は、亜臨界水に溶解した被処理物の成分の滞留時間、すなわち、前記の被処理物成分の亜臨界水分解反応時間に対応するから、反応容器内の前記流れ方向に沿ってその位置を任意に設定できることが好ましい。例えば、前記導出口を前記反応容器の側壁に複数設ければ、前記プラグフローを選択的に取り出すことができ、前記複数の導出口のいずれかを選択してプラグフローを取り出すことにより、亜臨界水分解反応時間を調整することができる。別の態様として、前記導出口は、例えば、反応容器内を上下に移動可能な導出パイプを上端部および下端部の少なくとも一方から挿入し、所望の位置に設定することで導出口とするものでもよい。

【００４２】

導入する被処理物の固形物の密度が、亜臨界水の密度よりも大きければ前記導入口は前記反応容器の下端部に設置され、前記導出口はそれよりも上部に設置される。また、導入する被処理物の固形物の密度が、亜臨界水の密度よりも小さければ前記導入口は前記反応容器の上端部に設置され、前記導出口はそれよりも下部に設置される。そして、前記固形物が亜臨界水の密度より大きいものと小さいものが混ざっている場合、前記導入口を上端部および下端部に設置することができる。この場合、上下端部からそれぞれ所望の位置の２箇所の導出口から亜臨界水溶解層を取り出すことができ、または、同一の１つの導出口から取り出すこともできる。また、亜臨界水よりも密度が大きい固形物の中に少量の亜臨界水よりも密度が小さい固形物が含まれている場合、例えば、下端部のみに導入口を設置し、前記密度の小さい固形物の浮遊を抑制するフィルターを１枚以上前記反応容器に設置することもできる。

【００４３】

被処理物の固形物は、固定層若しくは固液流動層に留まり、ここで、その表面から亜臨界水により分解される。また、前述のとおり、固形物が有機物ではなく有機物を含む無機物、例えば、骨等の場合は、亜臨界水により骨中の有機物が分解可溶化することにより粒子が割れて粒子径が小さくなり、最終的にはリン酸カルシウムの粉になる。その過程で、流動化開始粒子径より大きな粒子からなる固定層、それより小さな粒子からなる流動層、さらに粉化して亜臨界水と同じ速度すなわちプラグフローの状態となり粉化したリン酸カルシウムを含んだ亜臨界水溶解層の三層を形成させ、前記亜臨界水溶解層において、その流れる距離を調整することにより前記有機物分解程度を調整し、目的とする分解物を回収することができる。また、前記骨中の有機物が、毒性物質や病原性物質、例えば、病原性プリオン（異常プリオン）等であった場合、この過程で、それらを分解し無害化することができる。

【0044】

前記縦型反応容器には、内部の様子が観察できる観察手段を設けることが好ましい。前記観察装置としては、特に制限されないが、例えば、前記反応容器側壁の窓や、カメラがあげられる。前記窓を設ける場合、さらに採光用の窓も併せて設置してもよく、前記カメラの場合も、照明装置を必要に応じて設置してもよい。前記観察手段によれば、例えば、前記縦型反応容器内の混合物の色、粒子の大きさ、濁度、固定層の長さ、流動層の流動状態と層の長さ等を観察または測定することで、反応が設定どおりに進むことを確認できる。前記観察装置の数は、特に制限されないが、例えば、前記縦型反応容器の上端から下端まで一定間隔で設置することができる。また、前記導出口を前記反応容器の側壁に複数設けた場合、前記導出口に対応して前記観察装置を設置してもよい。

【0045】

被処理物中に含まれる亜臨界水に溶解しない無機分や炭化物等は、その密度が有機性固形分に比べ大きいいため、前記容器の底部に沈降する。この沈殿物は、前記容器の底部に任意に設けた排出口から排出することができる。

【0046】

また、前記スラリーを、前記容器内まで配管圧送する場合には、前記スラリーの流速は、固形物の輸送速度若しくはそれ以上の速度にすることが好ましい。配管圧送時の速度が輸送速度以下となると、前記スラリーに含まれる固形物成分が配管底部に堆積し、閉塞の原因となることがある。

【0047】

亜臨界水の密度および粘度は、 178°C （ 1MPa 飽和水）で 887 kg/m^3 、 $0.541\text{ kg/m}\cdot\text{hr}$ 、 264°C （ 5MPa 飽和水）で 778 kg/m^3 、 $0.359\text{ kg/m}\cdot\text{hr}$ 、 311°C （ 10MPa 飽和水）で 688 kg/m^3 、 $0.294\text{ kg/m}\cdot\text{hr}$ である。例えば、亜臨界水の浸透した木粉の密度は、約 1000 kg/m^3 であるため、適切な流速で亜臨界水を流すことにより流動層を形成できる。

【0048】

前記固形物が亜臨界水よりも密度が大きい場合、例えば、前記輸送速度は、亜臨界水の物性値に基づき、前記固形物の粒子径との関係で、その流動化開始速度（ U_{mf} ）は、 Wen の式で計算できる。一方、輸送速度（ U_t ）も、流体抵抗の式より計算できる。流動化開始速度（ U_{mf} ）とは、粒子に働く流体抵抗が重力と釣り合う流速のことであり、流動開始速度（ U_{mf} ）以上の流速で亜臨界水を圧送することにより、固液流動層を形成することができる。また、輸送速度（ U_t ）以上の流速で亜臨界水を圧送すると、固形物が前記容器の導出口から流出することは、前述のとおりである。

【0049】

固体粒子（固形分）の真比重が 1500 kg/m^3 の場合における、 1MPa 、 5MPa 、 10MPa の飽和水で計算した各粒子径（ mm ）に対する流動化開始速度（ U_{mf} ）、輸送速度（ U_t ）およびその比（ U_t/U_{mf} ）を、下記表1に示す。

【0050】

【表 1】

固体真比重 k g / m ³	飽和圧力 M P a	温度 ℃	粒子径 mm	U m f m / s	U t m / s	Ut/Umf —
1500	1	180	0.05	0.00007	0.006	74.1
			0.1	0.00030	0.017	56.0
			1	0.01187	0.143	12.0
	5	264	0.05	0.00013	0.011	84.2
			0.1	0.00053	0.022	42.2
			1	0.00154	0.165	10.7
	10	311	0.05	0.00018	0.013	74.0
			0.1	0.00073	0.027	37.0
			1	0.0181	0.186	10.3

【0051】

前記表1より、加水分解を行う被処理物の固形物を適切な粒子サイズに粉碎し、スラリーとすることにより、輸送中に沈降しない十分な速度で移送、加熱でき、前記反応容器中では十分な流動状態が得られることがわかる。例えば、粒子径が0.1mmのスラリーを、5MPaの飽和水で反応させる場合、輸送速度（U_t）は0.022m/sであることから、その10倍の0.22m/sで輸送すれば十分輸送、加熱は可能であり、前記導入口の10倍の内径を持つ前記容器内に入った場合、空筒速度は1/100になるため、固液流動層での亜臨界水の空筒速度は0.0022m/sとなり、流動化開始速度（U_{m f}）の約4倍の固液流動層が形成できる。ここで、空筒速度とは、亜臨界水流体が前記容器中を流動する速度のことである。

【0052】

前記表1より明らかなように、前記固体粒子の流動化開始速度（U_{m f}）および輸送速度（U_t）は、固体粒子の粒子径により異なり、粒子径が大きいほど流動化開始速度（U_{m f}）、輸送速度（U_t）共に大きくなる。そのため、粒子径の異なる被処理物の粉碎物を、ある一定の空筒速度で前記反応容器中を上昇させた場合、粒子径の大きな固形物は、固液流動層を形成せず、前記反応容器内の底部に固定床を形成する。一旦固定床を形成した粒子径の大きな固形物も、亜臨界水反応により表面から溶解し粒径が小さくなることにより上昇し固液流動層を形成するようになる。なお、比較的粒子径および真比重の揃った固形物成分を含む被処理物の亜臨界水分解を行う場合、その粒子径が流動化開始粒子径より小さいときは、固定床（固定層）を形成しない場合もある。

【0053】

このように、本発明では、反応させる固形物の密度、粒子径および反応温度により幅広く固液比および反応時間を設定することが可能である。流量は、例えば、前記加圧手段や前記導入手段で制御でき、例えば、加圧ポンプを用いた場合、その回転数のみで調節できる。

【0054】

本発明において、前記反応容器における反応温度は、前記加熱手段により調節されるが、その温度は、130～374℃の範囲であることが好ましく、150～350℃の範囲であることがより好ましく、170～300℃の範囲であることがさらに好ましい。150℃以上であれば、反応時間が長くなりすぎることなく、また300℃以下であれば、分解反応が過度に進むおそれもなく、また前記反応容器の腐食が防止される。また、保温等を目的として、前記縦型反応容器の外周に加熱保温装置を設けてもよい。さらに、リリーフ弁等の安全手段を備えることも好ましい。

【0055】

本発明の装置では、反応時間が極端に長くない範囲で、比較的低温で反応を行うことにより、有用物の熱分解を防ぎ、ランニングコストを低減することが好ましい。例えば、残飯に多量に含まれるでんぷんを加水分解してグルコース、オリゴ糖を得る場合、でんぷんは、比較的加水分解を受けやすく、また熱分解により炭化を起こしやすいため、150～220℃で加水分解を行うことが好ましい。また、例えば、おからに含まれるセルロ

ースを加水分解して同様にグルコース、オリゴ糖を得る場合には、セルロースは、でんぷんに比べ加水分解速度が遅いため、反応温度は、 $170\sim 250^{\circ}\text{C}$ とすることが好ましい。また、例えば、魚腸骨に含まれるタンパク質を加水分解してアミノ酸および有機酸を、同時に油を抽出して回収する場合には、 $150^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ で運転されることが好ましい。

【0056】

また、本発明の装置では、前記縦型反応容器に加えて前記導出口を介して接続される二次反応容器を備えても良い。前記二次反応容器としては、例えば、流通管型円筒状二次反応容器が好ましい。これにより、亜臨界水による分解反応をさらに長時間行うことが可能である。

【0057】

前記流通管型二次反応容器は、加熱冷却手段を有することが好ましい。また、前記流通管型二次反応容器の接続において、その導出管および導入管には、それぞれ切り替えバルブを有することが好ましい。

【0058】

前記縦型反応容器と流通管型二次反応容器とは、直列に連結し、その流量が一つの加圧手段により調整するようにしてもよい。この場合、前記縦型反応容器および前記流通管型二次反応容器の反応圧力および反応温度は、前記容器内での沸騰防止のために大きく変化させない方がよい。したがって、前記流通管型二次反応容器では、その反応達成度は、亜臨界水の流速、つまりその内径に依存し、滞留時間は、その長さに依存することになる。

【0059】

被処理物と反応温度によるが、液相の反応達成度を適正に保つためには、前述のように、前記流通管型二次反応容器の内径は、縦型反応装置の内径の $1\sim 1/5$ 倍の範囲とすることが好ましい。

【0060】

また、反応時間を長くする目的で、前記流通管型二次反応容器を、複数個、連結管により並列および／または直列に結合して、適切な滞留時間を確保してもよい。この場合、連結管に切り替えバルブを設ければ、これをそれぞれ開閉することで、使用する流通管型二次反応容器を選択して反応時間を調節することができる。

【0061】

前記流通管型二次反応容器は、前記縦型反応容器と接続されているため、その反応温度は、前記縦型反応容器の温度とほぼ等しくなるように調整することが好ましい。加水分解反応等により発熱する場合には、前記縦型反応容器の反応温度とほぼ等しくなるまで冷却することが好ましく、また、吸熱反応や放熱等により流通管型二次反応容器の反応温度が縦型反応容器の反応温度より低くなる場合には、加熱することが好ましい。

【0062】

前記流通管型二次反応容器の反応温度が、例えば、 150°C 以下になると、加水分解等の反応速度が遅くなり、前記流通管型二次反応容器の長さを著しく長くしなければならない場合がある。また、例えば、 300°C を超えると、加水分解物の熱分解反応速度が大きくなり、高い収率で目的生成物を回収することが困難になると同時に前記流通管型二次反応容器が腐食することがある。

【0063】

反応を促進させるために、および熱分解を抑制するために、硫酸、塩酸、リン酸等の酸触媒、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ触媒、酸化マンガン、酸化銅などの金属酸化物系触媒、ロジウム、ルテニウム、パラジウム等の希土類酸化物系触媒、金、白金等の貴金属系触媒等、一般に亜臨界水加水分解反応に用いられている触媒を用いてもよい。この場合、触媒の添加方法は、予め前記スラリーに添加してもよく、また前記流通管型二次反応容器のみで用いる場合には、前記流通管型二次反応容器の導入用連結管に注入口を設け、ここから注入してもよい。

【0064】

本発明の装置では、反応圧力の制御を、背圧弁の開度の調整で行ってもよい。また、本発明の装置では、前記背圧弁の直前に、冷却管を備えていてもよい。冷却管を備えることで、安全に反応終了物を、反応終了物回収タンク等に回収できる。前記反応終了物回収タンクでは、目的生成物が水溶性のオリゴ糖、単糖類、アミノ酸、有機酸、ペプチド等である場合は、水に溶解した状態で回収され、油、脂肪酸等の水不溶性物質の場合は、水溶液上部に滞留する。

【0065】

本発明の生産方法により生産できる亜臨界水分解処理物は、例えば、前記反応終了物から回収できる。前記反応終了物は、水相、油相、固相を含む混合物であり、前記各相は、自然分離や遠心分離等により分離できる。前記分解処理物の種類は、温度、圧力、反応時間や被処理物の種類等によって異なる。

【0066】

例えば、被処理物がウシ由来の骨や肉等の場合、前記水相には、例えば、有機酸、リン酸、アミノ酸、アンモニアおよび糖等が含まれる。前記有機酸としては、低級脂肪酸（カルボキシル基を持つもの）であって、例えば、ピログルタミン酸、乳酸、酢酸、ギ酸、コハク酸、ピルビン酸、プロピオン酸等があげられる。前記アミノ酸としては、例えば、ヒスチジン、グリシン、アラニン、グルタミン酸、アスパラギン酸、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、バリン、タウリン等があげられる。前記糖としては、例えば、グルコース、フルクトース等があげられる。また、前記油相には、例えば、脂肪酸等が含まれる。前記脂肪酸としては、例えば、オレイン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、パルミトレイン酸等があげられる。さらに、前記固相には、例えば、骨に由来するリン酸カルシウムが含まれる。

【0067】

また、例えば、被処理物が木材等に由来する場合、例えば、前記水相には、有機酸や糖等が含まれる。前記有機酸としては、例えば、グリコール酸、乳酸、酢酸、ギ酸、レブリン酸、プロピオン酸、リンゴ酸およびコハク酸等があげられる。前記糖としては、例えば、セロトリオース（グルコースが3つ結合したもの）、セロピオース（グルコースが2つ結合したもの）、グルコース、フルクトースおよびエリトロース（グルコースの分解生成物）等があげられる。また、油相には、例えば、タール状の油状物質が含まれる。さらに固相には、例えば、多孔構造を有する低密度炭素材が含まれる。

【0068】

さらに、例えば、被処理物が軟体動物に由来するホタテのウロ等の場合、前記水相には、例えば、有機酸、リン酸およびアミノ酸等が含まれる。前記有機酸としては、例えば、ピログルタミン酸、乳酸、酢酸、ギ酸、コハク酸、ピルビン酸等があげられる。また、前記油相には、例えば、脂肪酸等が含まれる。前記脂肪酸としては、例えば、エイコサペンタエン酸（EPA）、ドコサヘキサエン酸（DHA）、オレイン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ミリスチン酸、ステアリン酸、エイコセン酸、ドコセン酸等があげられる。

【0069】

これらの分解産物それぞれについて分離精製する方法としては、特に限定されず、従来公知の方法により行うことができる。例えば、水相からの前記組成物の分離方法と、例えば、イオン交換法、膜分離法、晶析法、およびこれらの複合プロセス等があげられる。また、油相に含まれる脂肪酸を分離精製する方法としては、特に限定されず、例えば、真空蒸留等があげられる。

【0070】

図1に、本発明の連続式分解処理装置であって、混合物の導入口が縦型反応容器の下端部に設置されるものの一例の概略構成を示す。図示のように、この装置は、前記縦型反応容器3と、加圧手段1と、加熱手段2と、冷却管4と、背圧弁5と、反応終了物回収タンク6と、排出物回収タンク7とを、主要構成要素としている。同図の装置において、前記加圧手段1は同時に混合物導入手段でもある。前記縦型反応容器3は、縦型で円筒状であ

り、実質的に垂直に設置されている。前記縦型反応容器3の底部には、導入口8および排出口9が形成されている。前記導入口8には、加圧手段1および加熱手段2が管により連結されている。また、排出口9には、冷却管10と背圧弁11とを介して排出物回収タンク7が管により連結されている。前記縦型反応容器の頭部および側壁には、合計8個の導出口101～108が形成されており、それぞれのバルブを介して反応終了物回収タンク6に連結している。図2は、図1の前記縦型反応容器の頭部の導出口101に連結している4つの二次反応容器12を含む本発明の連続式分解処理装置のその他の例の概略構成を示す。図2において、図1と同一部位には、同一符号を付している。4つの前記二次反応容器12は、それぞれ管で連結され、それぞれの管には切り替えバルブが設けられており、これによって直列接続および並列接続が自在に切り替えられるようになっている。そして、これら4つの前記二次反応容器12は、管によって冷却管4と連結し、さらに背圧弁5と連結しており、この背圧弁5の先には、反応終了物回収タンク6が配置されている。さらに、同図の縦型反応容器3の側壁には、8つの観察装置13が形成されている。図3は、縦型反応容器3に沿って上下に連続的に移動可能な導出口を備える本発明の連続式分解処理装置のその他の例の概略構成を示す。図3において、図1と同一部位には、同一符号を付している。移動可能な導出口は、可撓性パイプ14と、その先端に位置し、所望の亜臨界水溶解層を吸入する吸入部15と、前記可撓性パイプ14を吊るチェーン16と、このチェーン16を巻き上げあるいは巻き戻し可能な槽内ホイール17から構成される。前記チェーン16の長さを調節することで、前記吸入部15を所望の位置に固定することができる。図4は、縦型反応容器3に直列に連結している1つの二次反応装置12に3つの導出口201から203が設けられた本発明の連続式分解処理装置のさらにその他の例の概略構成を示す。図4において、図1および図2と同一部位には、同一符号を付している。縦型反応容器3は、導出口101から108のいずれかを介して管により直列に二次反応容器12と結合している。前記二次反応容器12には、3つの導出口201から203が形成され、それぞれ独立に、冷却管4および背圧弁5を介して反応終了物回収タンク6に連結している。このような構成であれば、縦型反応容器3から取り出され二次反応容器12に導入された亜臨界水溶解層が温度低下等により水相、油相、固相などに応じて層を形成した場合、前記二次反応容器に設けられた201から203の導出口から、目的の相を回収することができる。

【0071】

図1の装置を用いた組成物の分解処理は、例えば、つぎのようにして実施される。すなわち、まず、被処理物を予め粉碎し粒子化して水と混合し、スラリーを調製する。このスラリーを管を通じて加圧手段1に送って加圧し、ついで加熱手段2に送って加熱して前記水を亜臨界状態にし、この状態で前記導入口90から前記縦型反応容器3の底部より、前記容器内に導入する。この容器3内において、下から、固定層、流動層および亜臨界水溶解層がそれぞれ形成される。そして、前記容器3の上部および側壁に設けられた8個の導出口101～108を選択して亜臨界水溶解層を取り出し、冷却管4および背圧弁5を介して、反応終了物回収タンク6に、目的とする分解物を含む反応終了物を回収する。前記冷却管4により、亜臨界状態を解除することにより反応を停止させ、亜臨界水分解反応の程度（時間）を調節する。また、さらに反応を続行させたい場合には、図2の装置を用いて、前記容器3の頭部の導出口101から、前記容器3の内容物を取り出し、管によって前記二次反応容器12に導入する。ここでは、4つの前記二次反応容器12があるので、それぞれの管に設けられた切り替えバルブの開閉を組み合わせることにより、4つの前記二次反応容器12を直列若しくは並列又はこれらの組み合わせで接続することができ、これによって分解反応を調節できる、そして、前記二次反応容器12から、管を通じて冷却管4および背圧弁5を介して、反応終了物回収タンク6に、目的とする分解物を回収する。背圧弁5は、前記縦型反応容器3および前記二次反応容器12の双方もしくはいずれか一方の圧力を調整するためのものである。そして、前記一次反応容器4の底部に堆積した未反応物を、排出口9、冷却管10および背圧弁11を介して排出物回収タンク7に回収する。

【実施例 1】

【0072】

図1の連続式分解処理装置を用いて、魚あら（コノシロをミンチにしたもの）の亜臨界水処理を行った。導入口8の内径を15mm、縦型反応容器3の内径を128mm、高さを3mとした。このとき、導入口49の内径は、縦型反応容器3の内径の約1/9倍である。流速を1リットル/minとし、反応温度200℃および260℃の2通りの処理を行った。反応温度200℃での結果を、図5～6のグラフに、反応温度260℃での結果を図8、9のグラフに示す。なお、図5のグラフの縦軸には、各相の収率（kg/kg—乾燥原料）を、図6～9のグラフの縦軸には、水相中の各物質の収率（kg/kg—乾燥原料）を、図5～9の横軸には、縦型反応装置3での滞留時間（反応時間）をとっている。縦型反応装置3での滞留時間（反応時間）は、縦型反応装置3の高さ方向に設けた複数の導出口101～107のいずれかを選択することで変更した。図5～9の横軸の上部に、導出口101～107のそれぞれの位置での滞留時間（反応時間）を示した。また、図7、9におけるアミノ酸の略称は、以下に示すとおりである。

ASP	アスパラギン酸
THR	トレオニン
SER	セリン
GLU	グルタミン酸
PRO	プロリン
GLY	グリシン
ALA	アラニン
CYS	シスチン
VAL	バリン
MET	メチオニン
ILE	イソロイシン
LUE	ロイシン
TYR	チロシン
PHE	フェニルアラニン
LYS	リシン
HIS	ヒスチジン
ARG	アルギニン

【実施例 2】

【0073】

図1の連続式分解処理装置を用いて、活性汚泥の余剰汚泥の亜臨界水処理を行った。導入口8の内径を15mm、縦型反応容器3の内径を128mm、高さを3mとした。このとき、導入口8の内径は、縦型反応容器3の内径の約1/9倍である。流速を1リットル/minとし、反応温度160℃、200℃および240℃の3通りの処理を行った。反応温度160℃での結果を、図10、11のグラフに、反応温度200℃での結果を、図12、13のグラフに、反応温度240℃での結果を図14、15のグラフに示す。なお、図10～15のグラフの縦軸には、水相中の各物質の収率（kg/kg—乾燥原料）を、横軸には、縦型反応装置3での滞留時間（反応時間）をとっている。縦型反応装置3での滞留時間（反応時間）は、縦型反応装置3の高さ方向に設けた複数の導出口102～107のいずれかを選択することで変更した。図10～15の横軸の上部に、導出口102～107のそれぞれの位置での滞留時間（反応時間）を示した。また、図11、13、15におけるアミノ酸の略称は、実施例1の図7、9におけるアミノ酸の略称と同様である。

【0074】

図5に示したように、200℃で魚あらの亜臨界処理を行ったところ、残存固体の収率は、最も反応時間の短い取り出し口107でも0.05（kg/kg—乾燥原料）以下であり、滞留時間の増加に伴ってほとんど変化していない。これは魚あらの分解が十分に進

み残存固体が骨のリン酸カルシウムのみになっているためである。また、例えば、図 11 に示したように、160℃で活性汚泥の余剰汚泥の亜臨界処理を行う際には、導出口 103 を選択することで、メチオニンを高収率で回収できることがわかる。

【産業上の利用可能性】

【0075】

以上のように、本発明によれば、例えば、焼却処分される廃棄物を資源化できるから、本発明は、例えば、環境資源化、ゼロエミッション技術の確立等に有用である。また、本発明によれば、例えば、廃棄物が含有する有機酸、アミノ酸等の有用物の資源化も可能である。さらに、酢酸等の有機酸をメタン発酵の原料に用いれば、高速・高消化率メタン発酵が可能となり、高効率でエネルギー化も可能となる。さらに、本発明によれば、例えば、病原性プリオン（異常プリオン）等を含むおそれのある肉骨粉等も無毒化および資源化が可能であるから、本発明は、例えば、環境浄化等にも有用である。さらにまた、本発明によれば、廃棄物以外の有機物原料からも、有用な亜臨界水分解処理物を生産できる。

【図面の簡単な説明】

【0076】

【図 1】 本発明の連続式分解処理装置の構成の一例を示す模式図である。

【図 2】 本発明の連続式分解処理装置の構成のその他の例を示す模式図である。

【図 3】 本発明の連続式分解処理装置の構成のさらにその他の例を示す模式図である。

【図 4】 本発明の連続式分解処理装置の構成のさらにその他の例を示す模式図である。

【図 5】 本発明の一実施例における滞留時間に対する各相の収率を示すグラフである。

【図 6】 本発明の一実施例における滞留時間に対する水相中の有機酸の収率を示すグラフである。

【図 7】 本発明の一実施例における滞留時間に対する水相中のアミノ酸の収率を示すグラフである。

【図 8】 本発明のその他の実施例における滞留時間に対する水相中の有機酸の収率を示すグラフである。

【図 9】 本発明のその他の実施例における滞留時間に対する水相中のアミノ酸の収率を示すグラフである。

【図 10】 本発明のさらにその他の実施例における滞留時間に対する水相中の有機酸の収率を示すグラフである。

【図 11】 本発明のさらにその他の実施例における滞留時間に対する水相中のアミノ酸の収率を示すグラフである。

【図 12】 本発明のさらにその他の実施例における滞留時間に対する水相中の有機酸の収率を示すグラフである。

【図 13】 本発明のさらにその他の実施例における滞留時間に対する水相中のアミノ酸の収率を示すグラフである。

【図 14】 本発明のさらにその他の実施例における滞留時間に対する水相中の有機酸の収率を示すグラフである。

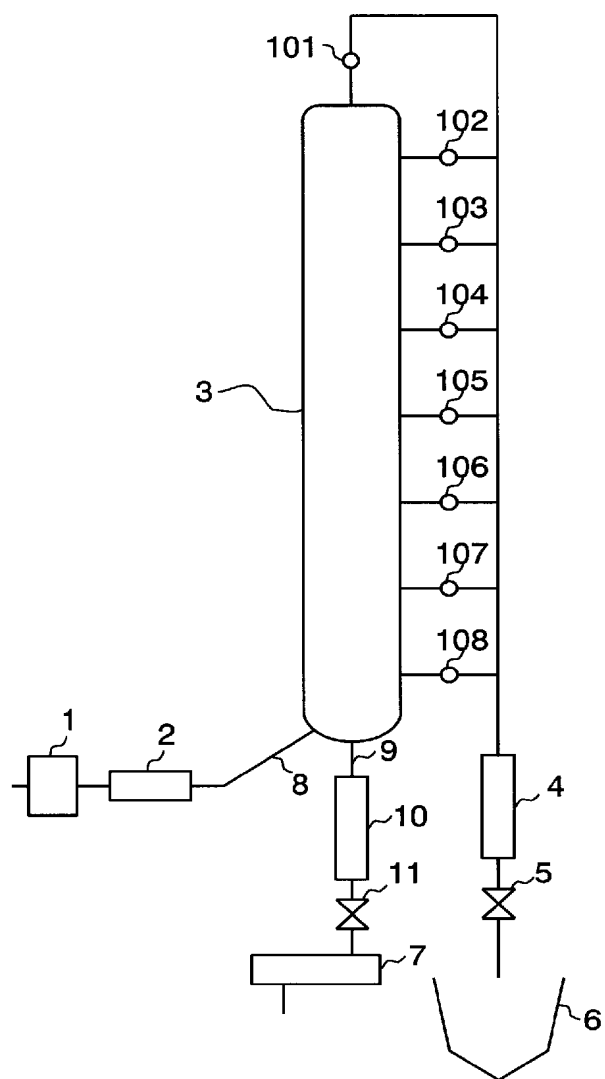
【図 15】 本発明のさらにその他の実施例における滞留時間に対する水相中のアミノ酸の収率を示すグラフである。

【符号の説明】

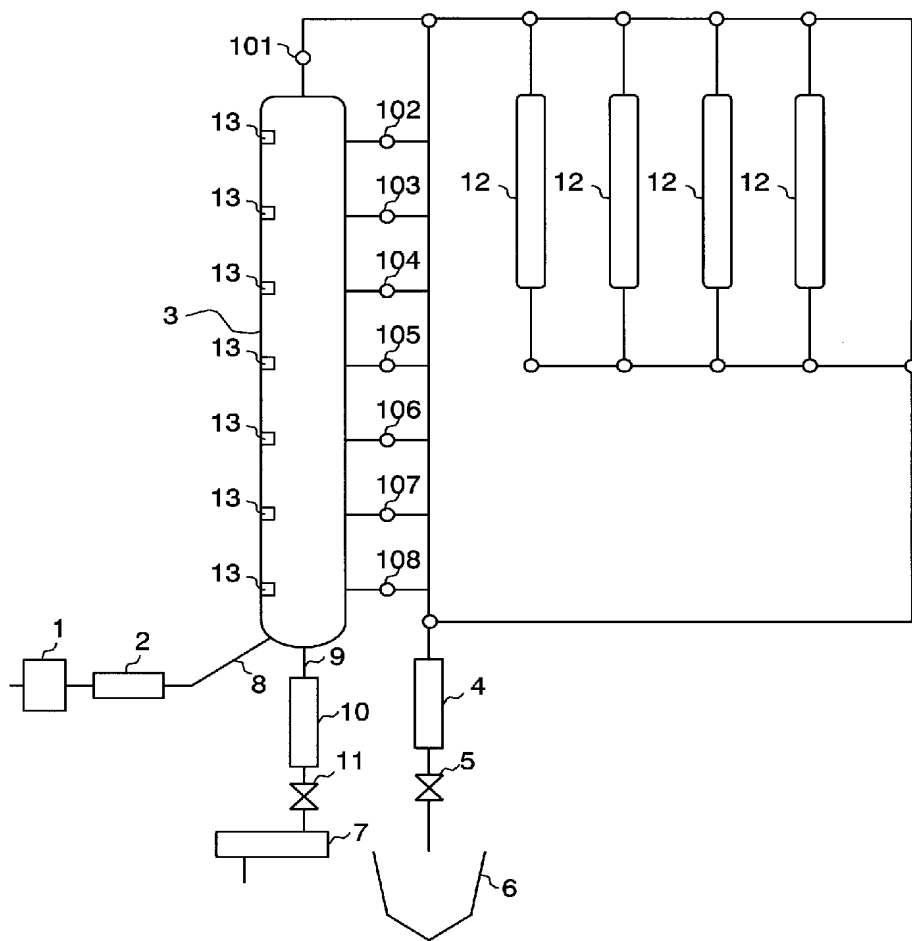
【0077】

- 1 加圧手段
- 2 加熱手段
- 3 縦型反応容器
- 4 冷却管
- 5 背圧弁

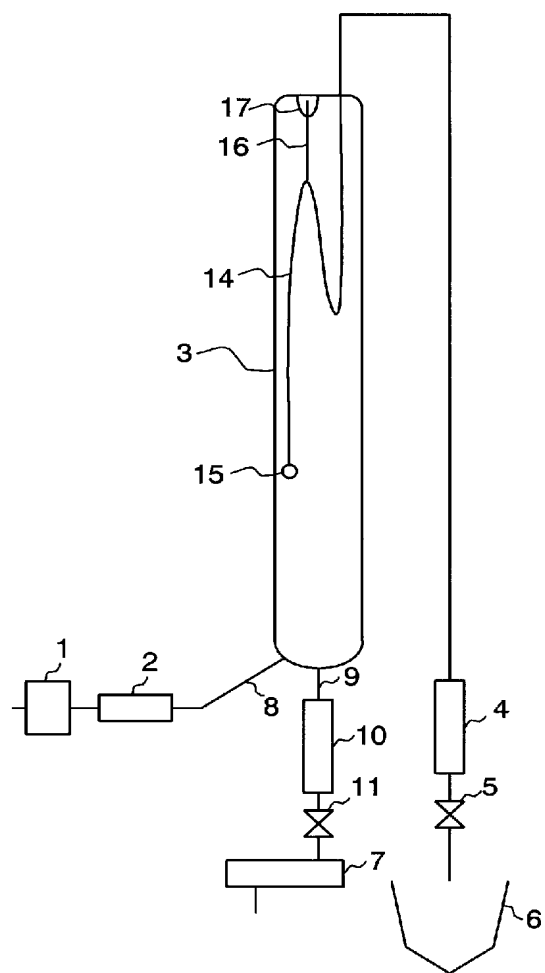
6 反応終了物回収タンク
7 排出物回収タンク
8 導入口
9 排出口
10 冷却管
11 背圧弁
12 流通管型二次反応容器
13 観察手段
14 可撓性パイプ
15 吸入部
16 チェーン
17 槽内ホイール
101、102、103、104、105、106、107、108 導出口
201、202、203 導出口



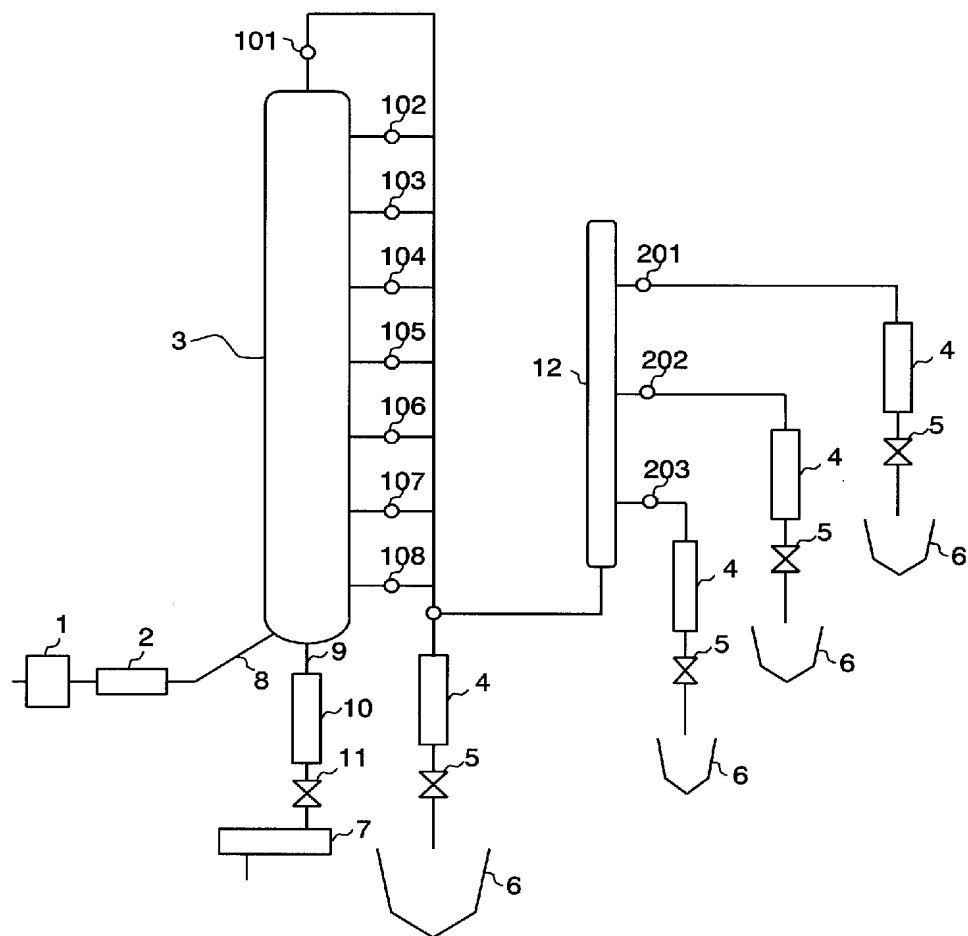
【图 2】

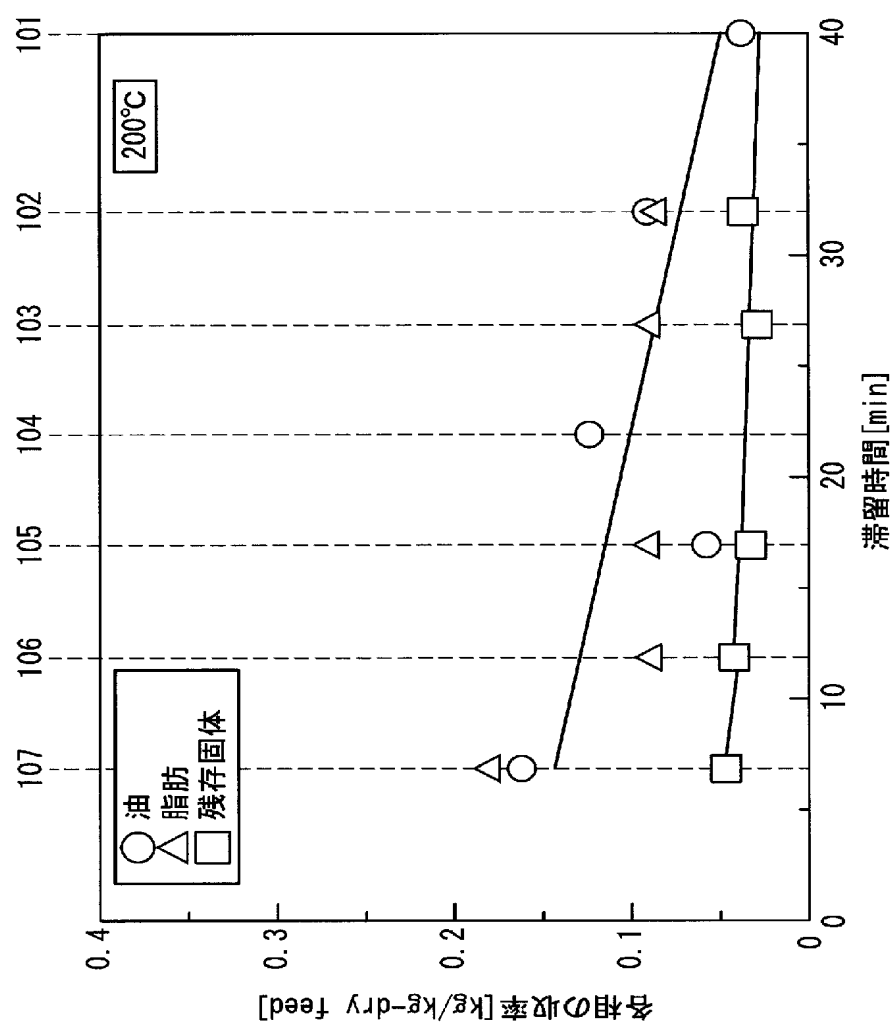


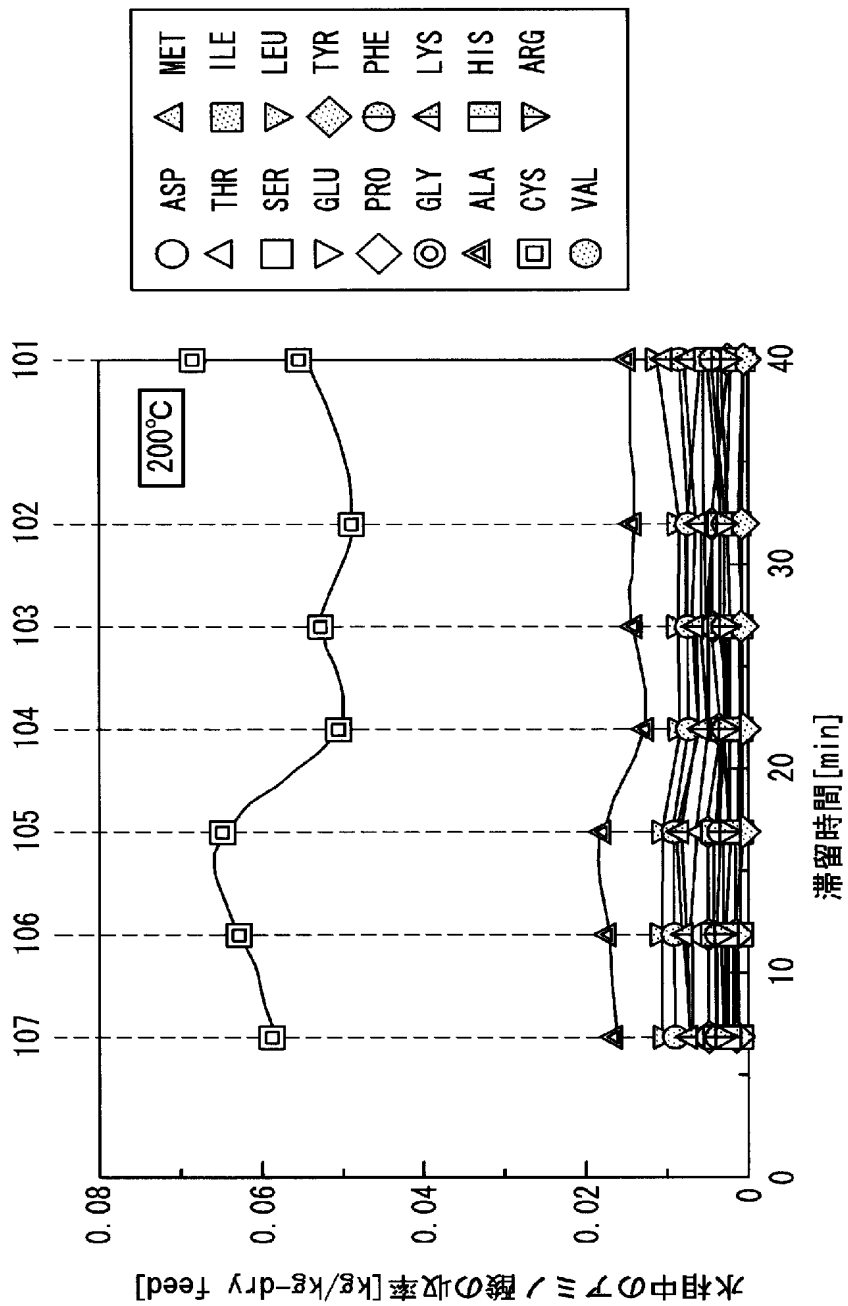
【図 3】

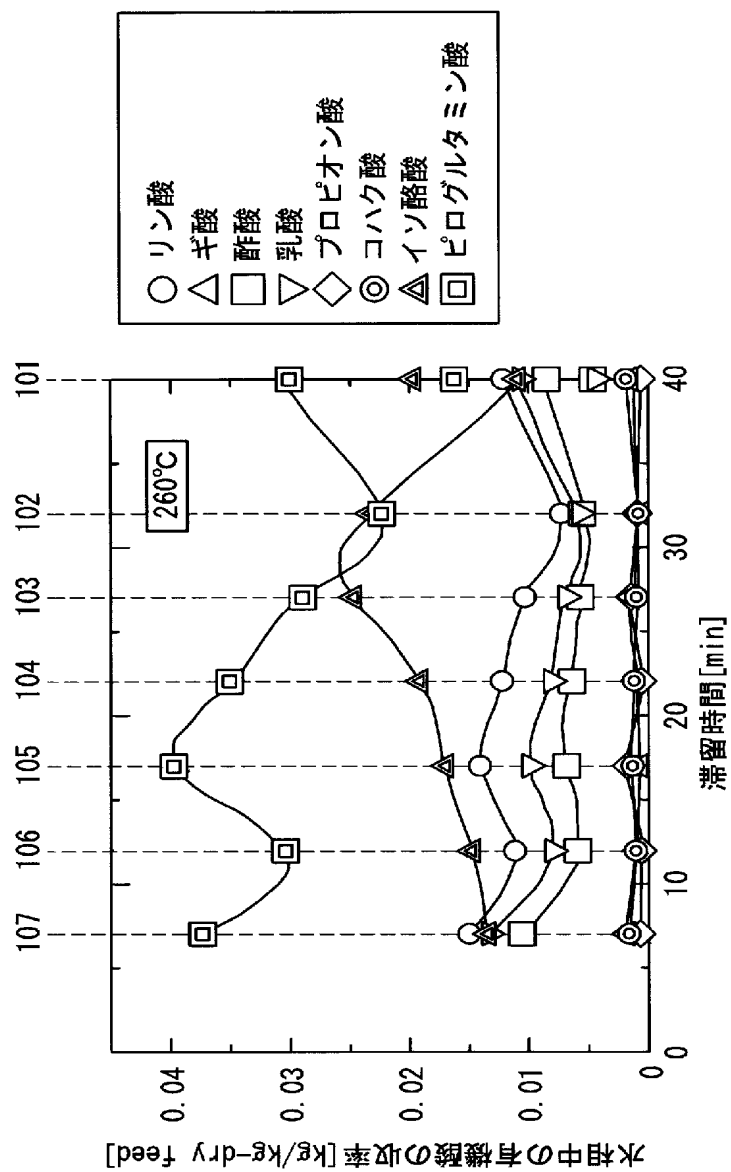


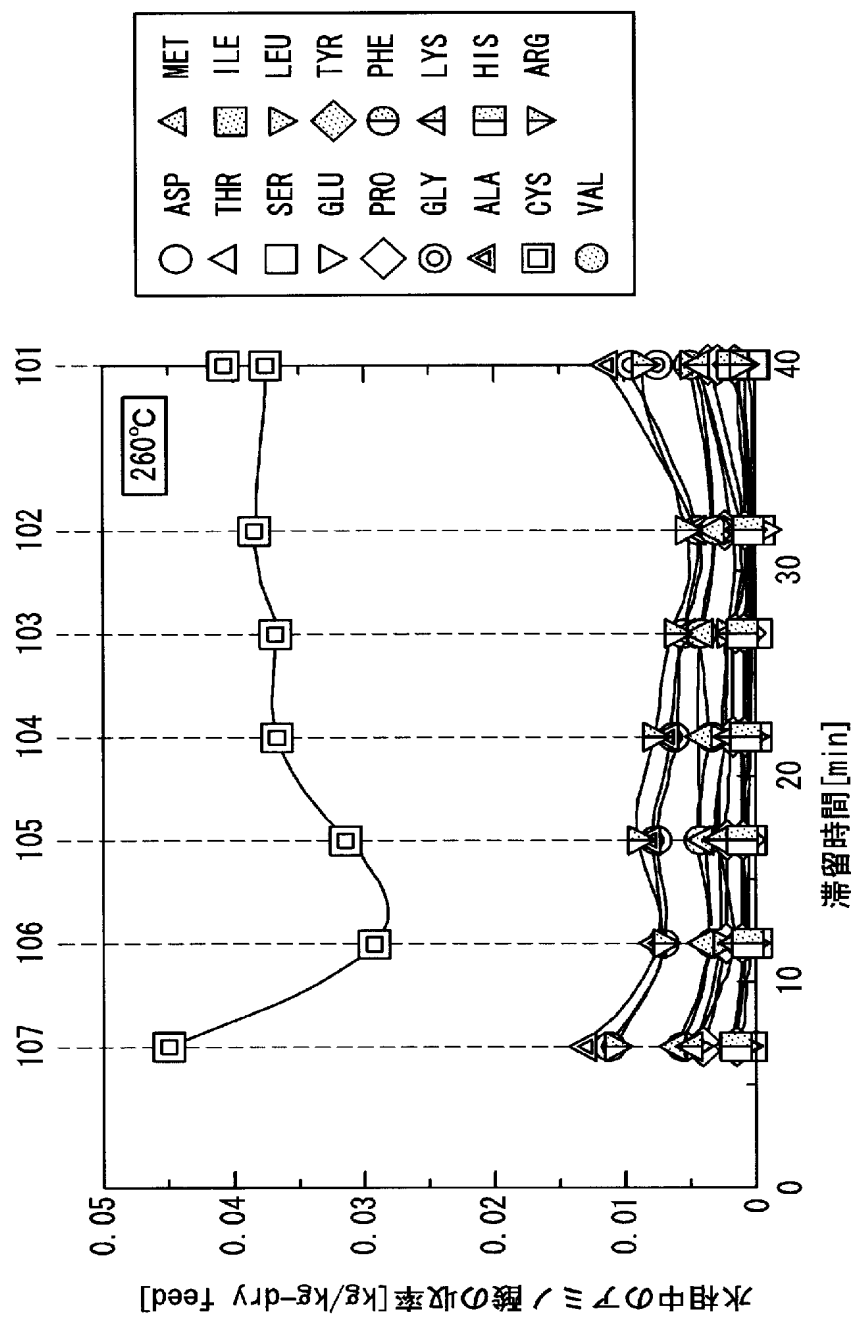
【 図 4 】

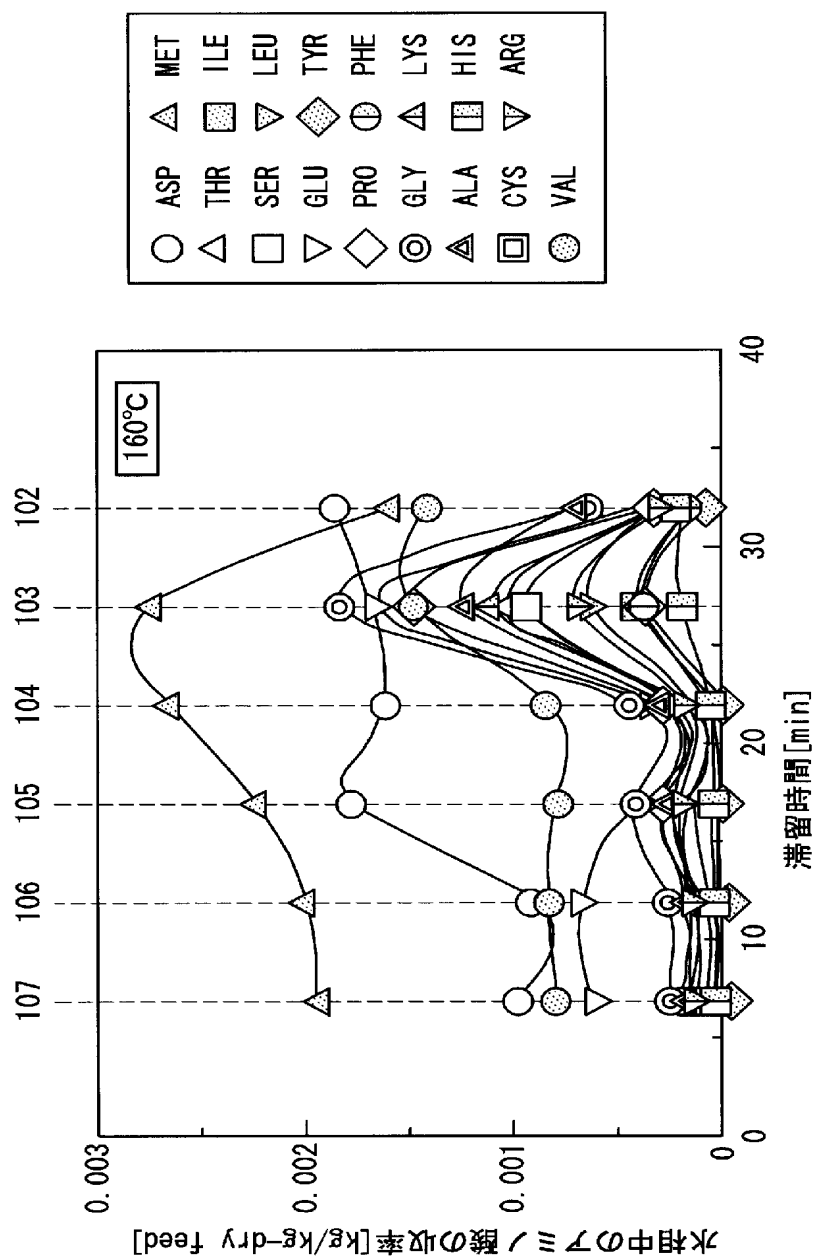


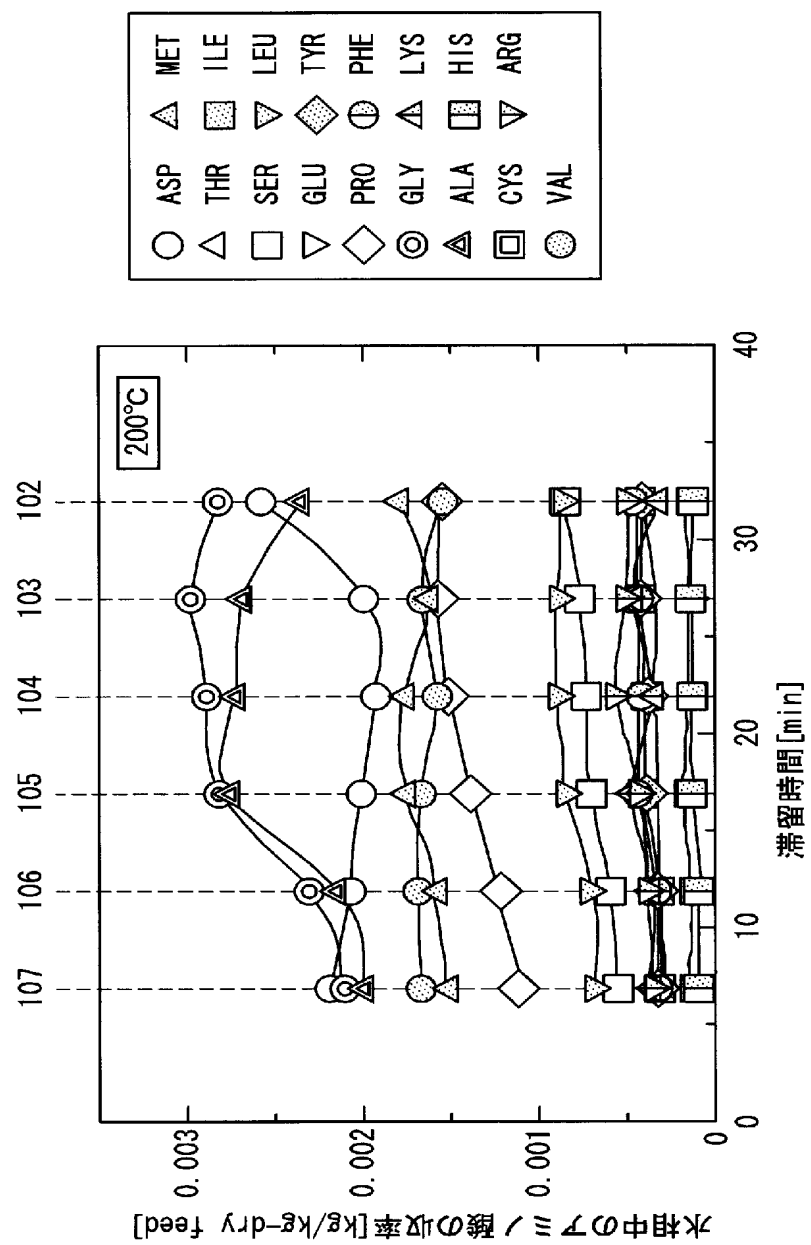


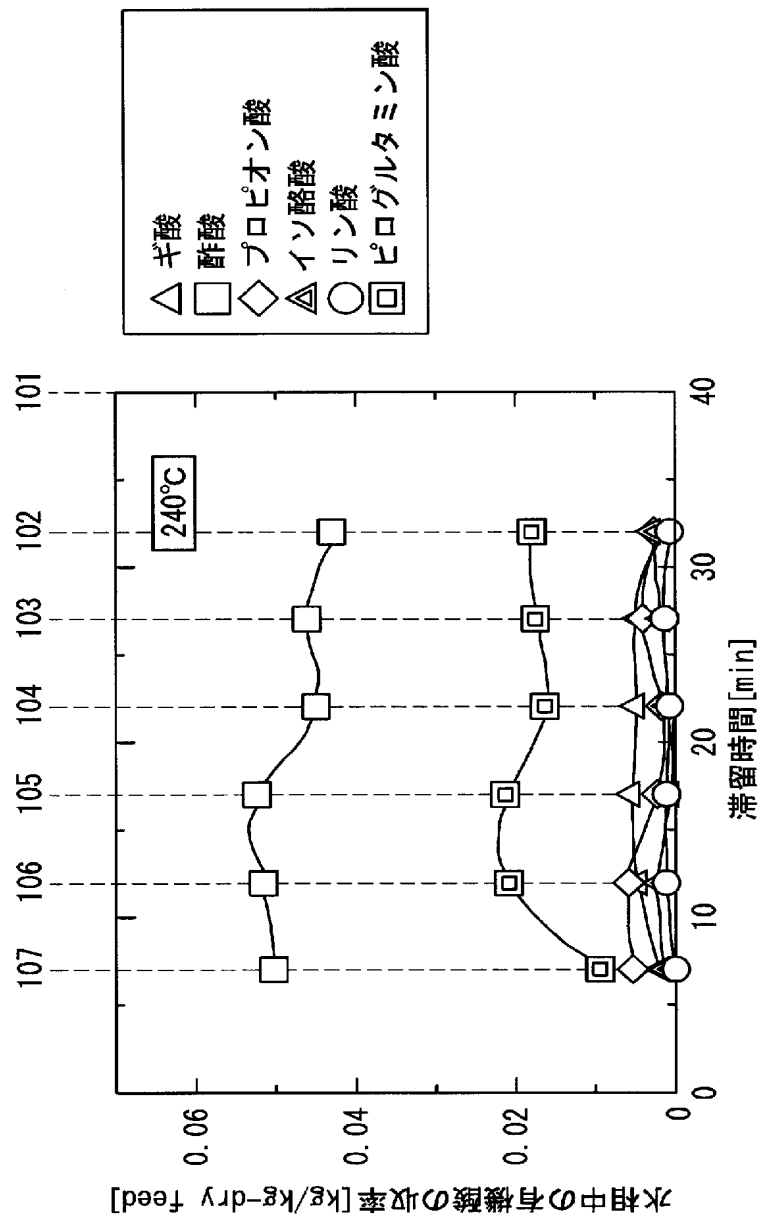


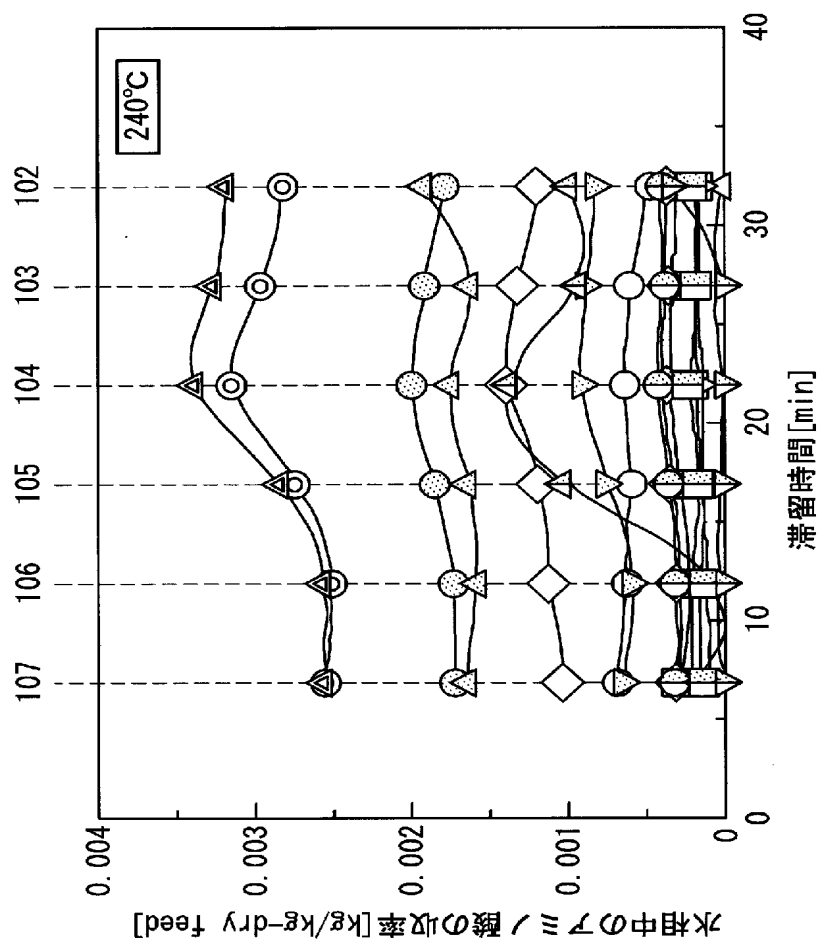












【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固形物を含む被処理物の亜臨界水分分解処理において、前記固形物と前記被処理物の可溶化物のそれぞれに対して反応時間を任意に設定でき、大規模化が可能で、さらに、装置コストを低く抑えることができ、選択的に高収率で有用物を生産できる亜臨界水分分解処理物の生産方法およびそれに用いる装置を提供する。

【解決手段】 固形物を含む被処理物と水とのスラリーを調製し、これを加圧手段１で加圧し、ついで加熱手段２で加熱することにより前記水を亜臨界状態にし、これを縦形反応容器３に、その底部の導入口８から導入する。前記容器３の中では、下から順に、固定層、流動層および亜臨界水溶解層が形成され、前記容器３の上部および側壁に複数形成された導出口１０１～１０８を選択して前記亜臨界水溶解層を取り出すことで、亜臨界水の滞留時間を調整し、被処理物成分の亜臨界水分分解反応時間を調整する。

【選択図】 図１

出願人履歴

8 0 1 0 0 0 0 6 1

20010913

新規登録

大阪府大阪市中央区本町橋 2 番 5 号 マイドームおおさか内
財団法人大阪産業振興機構